

DIALOG(R) File 347:JAPIO
(c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03409560 **Image available**
3-SUBSTITUTED PHENYL PYRAZOLE DERIVATIVE OR ITS SALT AND HERBICIDE

PUB. NO.: 03-072460 [JP 3072460 A]

PUBLISHED: March 27, 1991 (19910327)

INVENTOR(s): MIURA YUZO
ONISHI MASANOBU
MABUCHI TSUTOMU
NISHIOKA HITOSHI
KAIJOKA MITSURU
YANAI ISAO

APPLICANT(s): NIPPON NOHYAKU CO LTD [330253] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 01-139684 [JP 89139684]

FILED: June 01, 1989 (19890601)

INTL CLASS: [5] C07D-231/18; A01N-043/56; C07D-231/20

JAPIO CLASS: 14.1 (ORGANIC CHEMISTRY -- Organic Compounds); 14.4 (ORGANIC CHEMISTRY -- Medicine)

JOURNAL: Section: C, Section No. 840, Vol. 15, No. 231, Pg. 84, June 12, 1991 (19910612)

ABSTRACT

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I ($R_1^{(sup)} 1$) is lower alkyl; $R_2^{(sup)}$ is (halogen substituted; lower alkyl; R_3 is H, halogen or cyano; $R_4^{(sup)}$ is H or lower alkyl) X and Y are halogen) A is O, $S(O)^{(sub m)}$ (m is 0-2) or salt thereof.

EXAMPLE: 3-(2,4-Dichlorophenyl)-1-methyl-5-methoxydi-1H-pyrazole.

USE: A herbicide.

PREPARATION: According to the reaction formula, pyrazoles expressed by formula II-1 are reacted with halides expressed by formula III in the presence of an inert solvent or in the absence of an inert solvent and presence of a base to give a 3-substituted phenylpyrazole derivative expressed by formula I-2, which is then halogenated to provide the compound expressed by formula II (R $_{3-2}^{(sup)}$ is H or cyano).

?

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-72460

⑬ Int. Cl. 5

C 07 D 231/18
A 01 N 43/56
C 07 D 231/20

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月27日

A

7451-4C
8930-4H
7451-4C

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全20頁)

⑮ 発明の名称 3-置換フェニルピラゾール誘導体又はその塩類及び除草剤

⑯ 特願 平1-139684

⑰ 出願 平1(1989)6月1日

優先権主張

⑱ 昭63(1988)6月1日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-134634

⑱ 昭63(1988)6月1日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-134635

㉑ 平1(1989)5月31日 ⑲ 日本(JP) ㉒ 特願 平1-138303

㉓ 発明者 三浦 友三 兵庫県西宮市門戸岡田町7-5-302

㉓ 発明者 大西 正展 大阪府大阪市東住吉区西今川4丁目17番13号、205

㉓ 発明者 馬渕 勉 大阪府河内長野市本多町5-6

㉓ 発明者 西岡 均 大阪府河内長野市西之山町1-12

㉓ 発明者 梶岡 充 大阪府堺市金岡町704-2、4-113

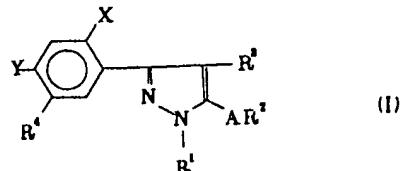
㉓ 発明者 柳井 功 大阪府大阪狭山市大野台2丁目16-9

㉔ 出願人 日本農業株式会社 東京都中央区日本橋1丁目2番5号

㉕ 代理人 弁理士 尊優美 外2名

明細書

(2) 一般式(I)

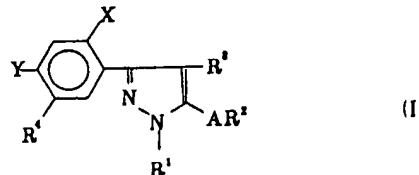


1. 発明の名称

3-置換フェニルピラゾール誘導体又はその塩類及び除草剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)



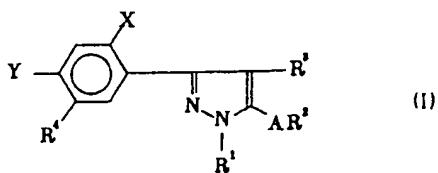
[式中、R¹は低級アルキル基を示し、R²はハロゲン原子によって置換されても良い低級アルキル基を示し、R³は水素原子、ハロゲン原子又はシアノ基を示し、R⁴は水素原子又は低級アルキル基を示し、X及びYは同一又は異なっても良いハロゲン原子を示し、Aは0又はS(O)m(mは0~2の整数を示す。)を示す。]で表される3-置換フェニルピラゾール誘導体又はその塩類を有効成分として含有することを特徴とする除草剤。

[式中、R¹は低級アルキル基を示し、R²はハロゲン原子によって置換されても良い低級アルキル基を示し、R³は水素原子、ハロゲン原子又はシアノ基を示し、R⁴は水素原子又は低級アルキル基を示し、X及びYは同一又は異なっても良いハロゲン原子を示し、Aは0又はS(O)m(mは0~2の整数を示す。)を示す。]で表される3-置換フェニルピラゾール誘導体又はその塩類を有効成分として含有することを特徴とする除草剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な3-置換フェニルピラゾール誘導体及び除草剤に関するものである。

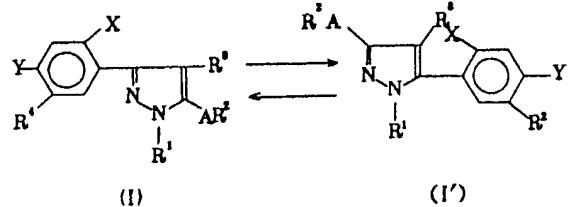
更に詳しく、一般式(I)



[式中、R¹は低級アルキル基を示し、R²はハロゲン原子によって置換されても良い低級アルキル基を示し、R³は水素原子、ハロゲン原子又はシアノ基を示し、R⁴は水素原子又は低級アルキル基を示し、X及びYは同一又は異なっても良いハロゲン原子を示し、AはO又はS(O)_m(mは0～2の整数を示す。)を示す。]で表される3-置換フェニルピラゾール誘導体又はその塩類並びにそれらを有効成分として含有することを特徴とする除草剤に関するものである。

本発明者等は作物類に対して薬害が少なく、且つ低用量で除草効果を有する新規な化合物を創出すべく、鋭意研究を重ねた結果、一般式(I)で表される3-置換フェニルピラゾール誘導体又はその塩類が文献未記載の新規化合物であり、

マトグラフィー法等の方法により分離し、製造することができる。



本発明の一般式(I)で表される3-置換フェニルピラゾール誘導体の塩類としては、例えば塩酸、硫酸等の鉱酸との塩類の他、パラトルエンスルホン酸等の有機酸との塩類を例示することができます。

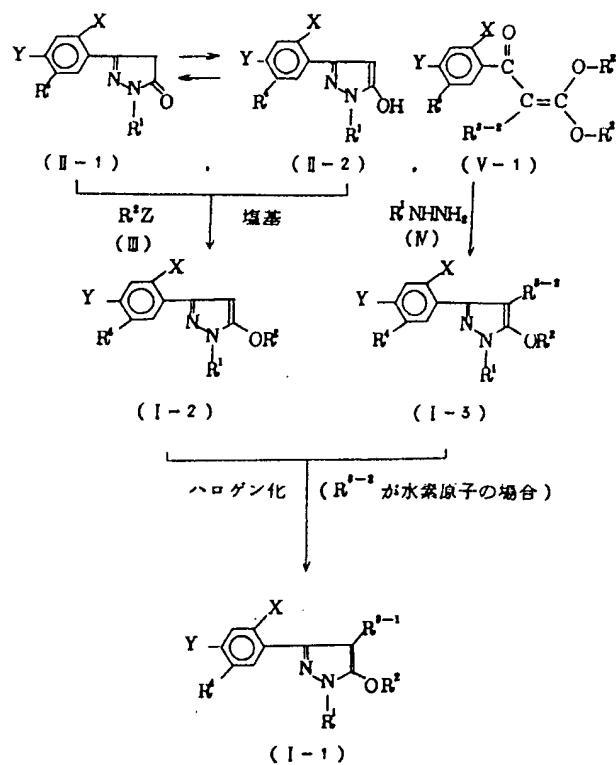
本発明の一般式(I)で表される3-置換フェニルピラゾール誘導体又はその塩類は、例えば下記に図示する製法により製造することができます。

・Aが酸素原子の場合

且つ低用量で多くの雑草に対して優れた除草効果を示し、作物類に対しては薬害の少ない化合物であることを見出し、本発明を完成させたものである。

本発明の従来技術としては、例えば特開昭50-117956号、同52-91861号及び同54-70270号、同55-9062号公報にピラゾール誘導体が除草剤として開示されているが、本発明の一般式(I)で表される3-置換フェニルピラゾール誘導体又はその塩類は全く開示されておらず、しかもこれら公報類に開示の化合物に比して低用量で優れた除草効果を示し、且つ作物類に対して薬害の少ないものである。

本発明の一般式(I)で表される3-置換フェニルピラゾール誘導体は下記一般式(I')で表される構造異性体を有し、本発明はこれらの構造異性体をも包含するものであり、一般式(I)で表される3-置換フェニルピラゾール誘導体を製造する際に、その構造異性体として同時に生成し、適当な分離方法、例えば再結晶法、カラムクロ



(式中、R¹、R²、R³、X及びYは前記に同じくし、R⁴⁻¹及び乙はハロゲン原子を示し、R⁴⁻²は水素原子又はシアノ基を示す。)

即ち、R¹が水素原子の場合、一般式(II-1)又は一般式(II-2)で表されるビラゾール類を不活性溶媒の存在下に又は不存在下及び塩基の存在下に一般式(III)で表されるハライド類と反応させ一般式(I-2)で表される3-置換フェニルビラゾール誘導体を製造するか、又はR¹が水素原子又はシアノ基の場合、一般式(V-1)で表される化合物と一般式(N)で表されるヒドラジン類と不活性溶媒の存在下に反応させることにより一般式(I-3)で表される3-置換フェニルビラゾール誘導体を製造することができる。次いで一般式(I-2)又は一般式(I-3)(R¹はシアノ基を除く)で表される3-置換フェニルビラゾール誘導体を単離し、又は単離せずにハロゲン化することにより一般式(I-1)で表される3-置換フェニルビラゾール誘導体を製造することができる。

等モル使用すれば良いが一般式(III)で表されるハライド類を過剰に使用しても良い。

本反応で使用する塩基としては、無機塩基又は有機塩基を使用することができ、無機塩基としては、例えばナトリウム、カリウム、マグネシウム又はカルシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩若しくはアルコート等を使用することができ、有機塩基としては、例えばトリエチルアミン、ビリジン等を使用することができる。

塩基の使用量は、一般式(II-1)又は(II-2)で表されるビラゾール類に対して等モル乃至過剰モルの範囲から適宜選択して使用すれば良い。

反応温度は0℃乃至使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すれば良く、好ましくは加熱下に行うのが良い。

反応時間は反応規模及び反応温度等により一定しないが、数分乃至4~8時間の範囲で行えば良い。

反応終了後、目的物を含む反応液から、例え

(1) 一般式(II-1)又は一般式(II-2)→一般式(I-2)。

本反応で使用できる不活性溶媒としては、本反応の進行を著しく阻害しないものであれば良く、例えばジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、メチルセロソルブ、ジエチルエーテル等の鎖状エーテル類、ジオキサン、テトラハイドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、水等を例示することができるが本発明はこれらの不活性溶媒に限定されるものではない。

これらの溶媒は単独で使用しても良く、混合して使用することもできる。又水及び有機溶媒の混合溶媒を使用する場合、塩基とともに相間移動触媒を使用することもできる。

本反応は等モル反応であるので、各反応剤を

ば溶媒抽出等の操作を行い、必要により再結晶、カラムクロマトグラフィー等で精製することにより一般式(I-2)で表される3-置換フェニルビラゾール誘導体を製造することができる。

(2) 一般式(V-1)→一般式(I-3)

本反応で使用できる不活性溶媒としては、(1)で使用できる不活性溶媒の他に、メタノール、エタノール、プロパンノール等のアルコール類も使用することができる。

本反応で使用する一般式(N)で表されるヒドラジン類は各種塩の形で使用しても良く、適当な濃度の水溶液の形で使用しても良い。

本反応は等モル反応であるので、一般式(N)で表されるヒドラジン類は等モル使用すれば良いが、過剰に使用することもできる。

反応温度は0℃乃至使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すれば良く、好ましくは10℃乃至150℃の範囲から選択すれば良い。

反応時間は反応規模及び反応温度等により一定しないが、数分乃至4~8時間の範囲で行えば

良い。

反応終了後、目的物を含む反応液から、例えば溶媒抽出等の操作を行い、必要により再結晶、カラムクロマトグラフィー等で精製することにより一般式(I-3)で表される3-置換フェニルピラゾール誘導体を製造することができる。

(3) 一般式(I-2)又は一般式(I-3)→一般式(I-1)。

本反応で使用できる不活性溶媒としては、本反応の進行を著しく阻害しないものであれば良く、例えば上記反応で使用できる水以外の不活性溶媒の他にオキシ塩化リソ、冰酢酸等も使用することができる。

本反応で使用できるハロゲン化剤としては、例えば塩素、三塩化リソ、五塩化リソ、塩化スルフリル等の塩素化剤の他、臭素、沃素等のハロゲン化剤を使用することができる。

ハロゲン化剤の使用量は一般式(I-2)又は(I-3)で表される3-置換ピラゾール誘導体に対して1/2乃至過剰モルの範囲から選択すれ

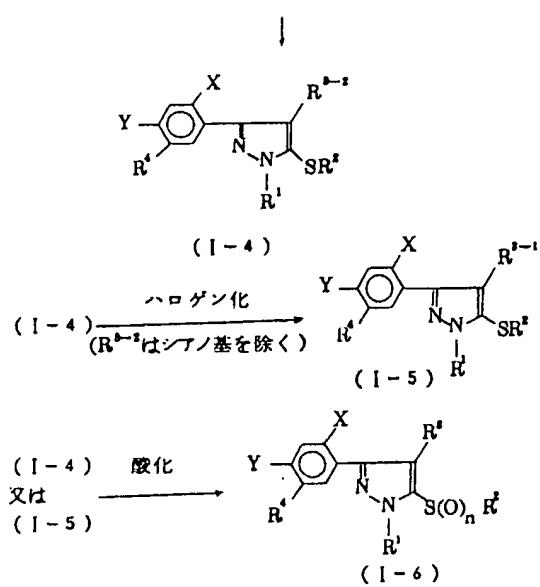
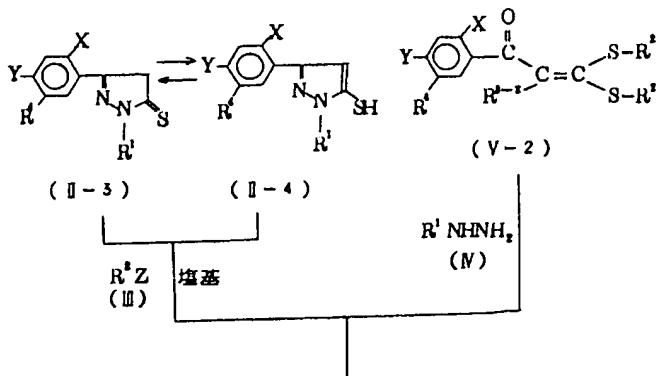
ば良い。

反応温度は0℃乃至使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すれば良い。

反応時間は反応規模及び反応温度等により一定しないが、数分乃至4~8時間の範囲で行えば良い。

反応終了後、目的物を含む反応液から、(1)と同様に処理することにより一般式(I-1)で表される3-置換ピラゾール誘導体を製造することができる。

・Aが硫黄原子又はその酸化体の場合。



(式中、R¹, R², R³, R⁴, X及びYは前記に同じくし、R¹⁻¹はハロゲン原子を示し、R¹⁻²は水素原子又はシアノ基を示し、nは1~2の整数を示す。)

即ち、一般式(II-3)又は(II-4)で表され

るピラゾール類と一般式(III)で表されるハイドロキシとを塩基及び不活性溶媒の存在下に反応させ、一般式(I-4)で表される3-置換フェニルピラゾール誘導体とするか、一般式(V-2)で表される化合物と一般式(N)で表されるヒドロジン類と不活性溶媒の存在下を反応させ、一般式(I-4)で表される3-フェニル置換ピラゾール誘導体とし、該一般式(I-4)で表される3-フェニル置換ピラゾール誘導体を単離し、又は単離せずしてハロゲン化し、一般式(I-5)で表される3-フェニル置換ピラゾール誘導体とし、更に該一般式(I-5)又は一般式(I-4)で表される3-フェニル置換ピラゾール誘導体を単離し、又は単離せずして酸化することにより一般式(I-6)で表される3-フェニル置換ピラゾール誘導体を製造することができる。

(4) 一般式(II-3)又は(II-4)→一般式(I-4)

本反応は(1)と同様におこなうことにより、一般式(I-4)で表される3-フェニル置換ピラゾール誘導体を製造することができる。

(5) 一般式(V-2) → 一般式(I-4)

本反応で使用できる不活性溶媒としては、本反応の進行を阻害しないものであれば良く、例えば(1)で使用できる不活性溶媒の他にメタノール、エタノール、プロパンノール等のアルコール類も使用することができます。

本反応で使用する一般式(N)で表されるヒドラジン類は各種塩の形で使用しても良く、適当な濃度の水溶液の形で使用しても良い。

本反応は等モル反応であるので、一般式(N)で表されるヒドラジン類を等モル使用すれば良いが、過剰に使用することもできる。

反応温度は0℃乃至使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すれば良く、好ましくは10℃乃至150℃の範囲から選択すれば良い。

反応時間は反応規模、反応温度等によって一定しないが、数分乃至4~8時間の範囲から選択すれば良い。

反応終了後、(1)と同様に処理することにより一般式(I-4)で表される3-フェニル置換ビ

反応時間は反応規模、反応温度等によって一定しないが、数分乃至4~8時間の範囲から選択すれば良い。

反応終了後、(1)と同様に処理することにより一般式(I-6)で表される3-フェニル置換ビラゾール誘導体を製造することができる。

・ 塩類。

一般式(I)で表される3-置換ビラゾール誘導体の塩類としては、例えば塩酸、硫酸等の鉱酸の塩の他、有機酸、例えばパラトルエンスルホン酸等の塩を例示することができ、これらは上記製造方法により得られた一般式(I)で表される3-置換フェニルビラゾール誘導体を鉱酸又是有機酸等で処理することにより一般式(I)で表される3-置換フェニルビラゾール誘導体の塩類を製造することができる。

一般式(I)又は(I')で表される3-置換フェニルビラゾール誘導体又はその塩類の代表的な化合物を第1表及び第2表に示す。

ラゾール誘導体を製造することができる。

(6) 一般式(I-4) → 一般式(I-5)

本反応は(5)と同様にすることにより一般式(I-5)で表される3-置換フェニルビラゾール誘導体を製造することができる。

(7) 一般式(I-4)又は(I-5) → 一般式(I-6)

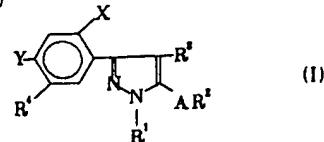
本反応で使用できる不活性溶媒としては、例えば(1)で使用できる不活性溶媒を使用することができます。

本反応で使用する酸化剤としては、例えば硝酸、過酸化水素、過安息香酸、メタクロロ過安息香酸、メタ過沃素酸ナトリウム等を例示することができる。

本反応は等モル反応であるので、酸化剤を等モル使用すれば良いが、過剰に使用することもできる。

反応温度は0℃乃至使用する不活性溶媒の沸点域の範囲から選択すれば良く、好ましくは10℃乃至150℃の範囲から選択すれば良い。

一般式(I)



第 1 表

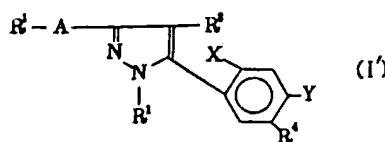
No.	R'	R"	R'	R"	X	Y	A	物性
1	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	Cl	O	m.p. 79.4℃
2	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	Cl	S	m.p. 59.5~60.0℃
3	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	F	S	nD 1.6045(21.4℃)
4	CH ₃	CH ₃	H	H	F	Cl	S	m.p. 40.8℃
5	CH ₃	CH ₃	H	H	F	F	S	nD 1.5779(20.2℃)
6	CH ₃	CH ₃	Cl	H	Cl	Cl	O	m.p. 71~73℃
7	CH ₃	CH ₃	Cl	H	Cl	Cl	S	m.p. 62.5~63.5℃
8	CH ₃	CH ₃	Cl	H	Cl	Cl	SO	m.p. 129.4℃
9	CH ₃	CH ₃	Cl	H	Cl	F	S	nD 1.5963(21.2℃)
10	CH ₃	CH ₃	Cl	H	F	Cl	S	nD 1.6066(21.5℃)
11	CH ₃	CH ₃	Cl	H	F	F	S	m.p. 61.0℃
12	CH ₃	CH ₃	Cl	H	F	F	SO	m.p. 117.0℃

No	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	A	物性
15	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	F	Cl	O	nD 1.5635(245°C)
14	CH ₃	CH ₃	Br	H	Cl	Cl	O	m.p. 83-85°C
15	CH ₃	CH ₃	Br	H	Cl	Cl	S	m.p. 710-755°C
16	CH ₃	CH ₃	Br	H	Cl	Cl	SO	m.p. 134-135°C
17	CH ₃	CH ₃	Br	H	F	F	S	m.p. 738°C
18	CH ₃	CH ₃	Br	H	F	F	SO	m.p. 1052°C
19	CH ₃	CH ₃	CN	H	Cl	Cl	S	m.p. 100-102°C
20	CH ₃	CH ₃	CN	H	Cl	Cl	SO	m.p. 145-146°C
21	CH ₃	C ₂ H ₅	CN	H	Cl	Cl	O	m.p. 1052°C
22	CH ₃	CH ₂	H	H	Cl	Cl	O	m.p. 392°C
23	CH ₃	CH ₂	H	H	Cl	Cl	S	nD 1.6001(202°C)
24	CH ₃	CH ₂	H	H	F	F	O	nD 1.4975(267°C)
25	CH ₃	CH ₂	H	H	F	Cl	O	m.p. 412-415°C
26	CH ₃	CH ₂	H	CH ₃	Cl	Cl	O	nD 1.5447(244°C)
27	CH ₃	CH ₂	H	CH ₃	F	Cl	O	油状物
28	CH ₃	CH ₂	H	CH ₃	F	Br	O	m.p. 733°C
29	CH ₃	CH ₂	Cl	H	Cl	Cl	O	m.p. 27-28°C
50	CH ₃	CH ₂	Cl	H	Cl	Cl	S	nD 1.5908(202°C)

No	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	A	物性
31	CH ₃	CHF ₂	Cl	H	Cl	Cl	SO	nD 1.5851(25.0°C)
32	CH ₃	CHF ₂	Cl	H	F	Cl	O	m.p. 35.9-36.2°C
33	CH ₃	CHF ₂	Cl	H	F	F	O	nD 1.4981(20.9°C)
34	CH ₃	CHF ₂	Cl	CH ₃	Cl	Cl	O	nD 1.5511(24.5°C)
35	CH ₃	CHF ₂	Cl	CH ₃	F	Cl	O	m.p. 93.7°C
36	CH ₃	CHF ₂	Cl	CH ₃	F	Br	O	m.p. 89.6°C
37	CH ₃	CHF ₂	Br	H	Cl	Cl	O	nD 1.5664(21.0°C)
38	CH ₃	CHF ₂	Br	H	Cl	Cl	S	nD 1.5995(18.5°C)
39	CH ₃	CHF ₂	Br	H	F	Cl	O	m.p. 63.9°C
40	CH ₃	CHF ₂	Br	H	F	F	O	nD 1.5169(20.9°C)
41	CH ₃	CHF ₂	Br	CH ₃	Cl	Cl	O	nD 1.5627(24.8°C)
42	CH ₃	CHF ₂	Br	CH ₃	F	Cl	O	m.p. 126.4°C
43	CH ₃	CHF ₂	Br	CH ₃	F	Br	O	m.p. 121.8°C
44	CH ₃	CHF ₂	F	H	Cl	Cl	O	nD 1.5441(20.8°C)
45	CH ₃	CHFCF ₃	H	H	Cl	Cl	O	nD 1.5237(20.5°C)
46	CH ₃	CHFCF ₃	Cl	H	Cl	Cl	O	nD 1.5283(10.6°C)
47	CH ₃	CCl ₂ CF ₃	Cl	H	Cl	Cl	O	m.p. 68-70°C
48	CH ₃	CF ₃ CHFCF ₃	H	H	Cl	Cl	O	m.p. 68-70°C

No	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	A	物性
49	CH ₃	CHF ₂	Cl	H	Cl	Cl	O	nD 1.5422(27.5°C)
50	i-C ₄ H ₉	CH ₃	H	CH ₃	F	Cl	S	油状物
51	i-C ₄ H ₉	CH ₃	Cl	CH ₃	F	Cl	S	nD 1.5850(15.1°C)
52	i-C ₄ H ₉	CH ₃	Cl	CH ₃	F	Cl	SO	m.p. 127.1°C
53	t-C ₄ H ₉	CH ₂	Cl	CH ₃	F	Cl	O	nD 1.5402(24.8°C)
54	t-C ₄ H ₉	CH ₂	Br	CH ₃	F	Cl	O	nD 1.4848(24.2°C)

一般式(I')



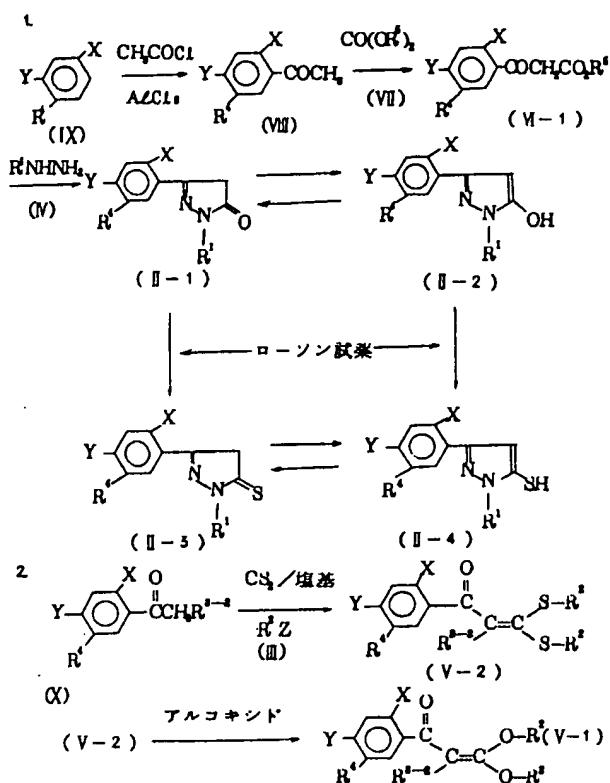
第 2 表

No	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	A	物性
55	CH ₃	CHF ₂	H	H	Cl	Cl	O	m.p. 50.7°C
56	CH ₃	CHF ₂	Cl	H	Cl	Cl	O	nD 1.5548(20.7°C)

以下に第1表中、物性が油状物である化合物のNMRデータを第3表に示す。

化合物No	NMRデータ(CDCl ₃ /TMS, δ値(ppm).)
27	2.40(3H, s), 3.76(3H, s), 6.25-6.31(1H, brs), 6.55(1H, t, J=66Hz), 7.13(1H, d, J=9.4Hz), 7.83(1H, d, J=8.2Hz).
50	1.45(3H, d), 1.55(3H, s), 2.37(6H, d, J=3.6Hz), 4.76(1H, m), 6.69(1H, d, J=4.2Hz), 7.10(1H, m), 7.85(1H, m).

一般式(II-1)、一般式(II-2)、一般式(II-3)、一般式(II-4)、一般式(V-1)又は一般式(V-2)で表される化合物は以下に図示する方法により製造することができる。



下に反応させ一般式(V-2)で表される化合物を製造することができ、更に一般式(V-1)で表される化合物は該一般式(V-2)で表される化合物をアルコキシドと反応させることにより、製造することができる。

以下に本発明の代表的な実施例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

(式中、 R' 、 R'' 、 R''' 、 R^4 、 X 、 Y 及び Z は前記に同じくし、 R は低級アルキル基を示す)。

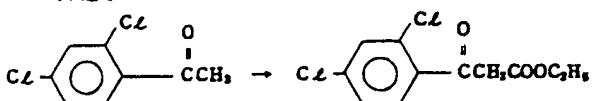
即ち、一般式(II-1)又は一般式(II-2)で表されるピラゾール類は、一般式(IX)で表される化合物を塩化アルミニウムの存在下にアセチルクロリドと反応させ、一般式(VII)で表される化合物とし、該化合物(VII)を一般式(V-1)で表される化合物と反応させ、一般式(V-1)で表される化合物とし、更に、該化合物(V-1)と一般式(N)で表されるヒドラジン類とを反応させ、一般式(II-1)又は一般式(II-2)で表されるピラゾール類を製造することができる。

一般式(II-3)及び一般式(II-4)は、一般式(II-1)又は一般式(II-2)で表されるピラゾール類をローソン試薬で処理することにより、一般式(II-3)又は一般式(II-4)で表されるピラゾール類を製造することができる。

又、一般式(V-2)で表される化合物は一般式(X)で表される化合物と二硫化炭素及び一般式(M)で表されるハライド類とを、塩基の存在

実施例 1 5-(2,4-ジクロロフェニル)-1-メチル-5-メトキシジ-1H-ピラゾールの製造(化合物No.1)。

1-1 2,4-ジクロロベンゾイル酢酸エチルの製造。

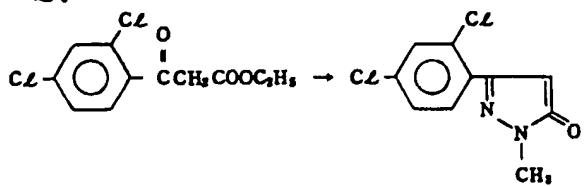


2,4-ジクロロアセトフェノン 18.9g.

(0.1モル)を炭酸ジエチル 110mlに懸濁させ、該懸濁液に水素化ナトリウム 8.2g (0.2モル、60%含量、油性)を、反応温度を40℃以下に保持し添加した。次いで該混合液を攪拌下、1.5時間反応を行った。反応終了後、反応液を氷酢酸 25mlを加えた氷水中に注ぎ、目的物を酢酸エチルで抽出した。抽出液を氷洗、乾燥後、抽出溶液を減圧留去し、残渣を更に減圧蒸留し、目的物を沸点 163-172℃/5mmHg の留分として 16.6g 得た。

収率 63.6%

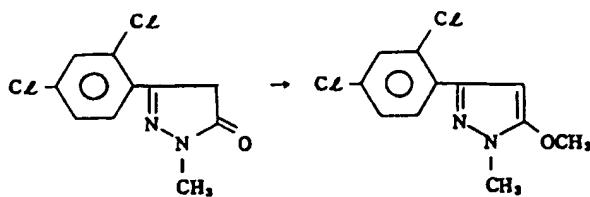
1 - 2 3 - (2, 4-ジクロロフェニル) - 1
-メチル - 4^a-ピラゾリン - 5 - オンの製
造。



1 - 1 で得られた 2,4-ジクロロベンゾイル酢酸エチル 804.5g (0.31モル) をエタノール 500ml を溶解し、35% メチルヒドラジン水溶液 40.50g (0.31モル) を加え、還流下に 7 時間反応を行った。反応終了後、溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣を酢酸エチルより再結晶し、目的物を結晶として 27.91g 得た。

物性 m. p. 215°C 収率 37.5%

1 - 3 3 - (2, 4-ジクロロフェニル) - 1
-メチル - 5 - メトキシ - 1H - ピラゾ
ールの製造 (化合物 No 1)。



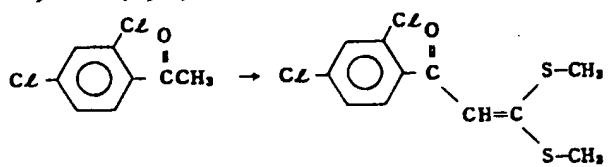
1 - 2 で得られた 3 - (2, 4-ジクロロフェニル) - 1 - メチル - 4^a-ピラゾリン - 5 - オン 24.3g (0.10ミリモル)、無水炭酸カリウム粉末 1.52g (0.01ミリモル)、沃化メチル 2.84g (0.20ミリモル) 及びメチルエチルケトン 70ml の混合液を還流下に 2 時間反応を行った。反応終了後、反応液中の不溶物を撹過し、濾液を減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物を結晶として 0.94g 得た。

物性 m. p. 79.4°C 収率 32.8%

実施例 2 3 - (2, 4-ジクロロフェニル) - 1 - メチル - 5 - メチルチオ - 1H - ピラ
ゾールの製造 (化合物 No 2)。

2 - 1 3, 5-ビス(メチルチオ)-2', 4'-ジ

クロロアクリロフェノンの製造

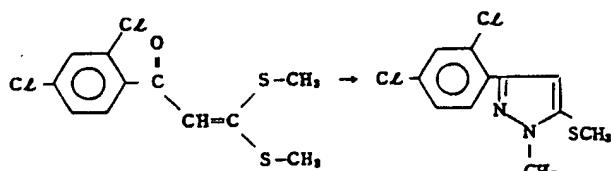


2, 4-ジクロロアセトフェノン 462.6g (0.24モル) をベンゼン 250ml に溶解し、二硫化炭素 27.89g (0.37モル)、水素化ナトリウム 18.73g (0.37モル、6.3% 含量、油性) 及び沃化メチル 76.44g (0.54モル) を順次加え、ジメチルアセトアミド 4.9ml を反応温度 25-35°C に保持し滴下した。滴下終了後、室温下に 2 時間反応を行った。反応終了後、反応液を水水中に注ぎ、酢酸エチルを加え、目的物を抽出した。有機層を分液し水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮し、目的物を結晶として 58.83g 得た。

物性 m. p. 119.6°C 収率 82%

2 - 2 3 - (2, 4-ジクロロフェニル) - 1
-メチル - 5 - メチルチオ - 1H - ピラゾ

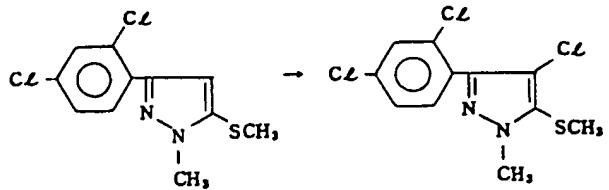
ールの製造 (化合物 No 2)。



2 - 1 で得られた 3, 5-ビス(メチルチオ)-2', 4'-ジクロロアクリロフェノン 29.3g (0.1モル) をエタノール 100ml 及びジオキサン 100ml の混合溶媒に懸濁させ、35% メチルヒドラジン水溶液 13.14g (0.1モル) を室温下に滴下し、滴下後還流下に 10 時間反応を行った。反応終了後、溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣をイソプロピルアルコールより再結晶し、目的物 23.87g を得た。

物性 m. p. 59.5-60.0°C 収率 82.1%

実施例 3 4 - クロロ - 3 - (2, 4-ジクロ
ロフェニル) - 1 - メチル - 5 - メチルチオ
- 1H - ピラゾールの製造 (化合物 No 3)。

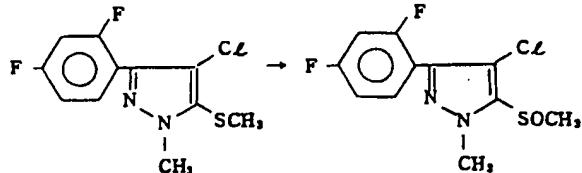


2-2で得られた3-(2,4-ジクロロフェニル)-1-メチル-5-メチルチオ-1H-ピラゾール 1856g (68ミリモル)をベンゼン120mlに溶解し、五塩化リン 17.0g (81ミリモル)を加え、還流下に5時間反応を行った。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、水を加えてベンゼン層を洗浄し、更に5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、ベンゼン層を分液し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去し、得られた残渣をローハキサンより再結晶し、目的物を結晶として1957gを得た。

物性 m.p. 625-635°C 収率 93.6%

実施例4 4-クロロ-3-(2,4-ジフルオロフェニル)-1-メチル-5-メチルスルフィニル-1H-ピラゾールの製造(化

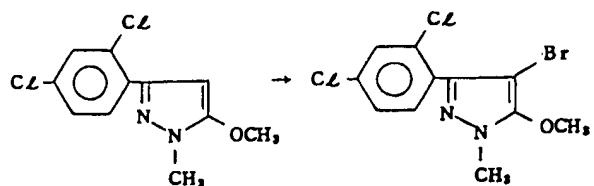
合物A612)。



4-クロロ-3-(2,4-ジフルオロフェニル)-1-メチル-5-メチルチオ-1H-ピラゾール 0.18g (0.66ミリモル)を塩化メチレン15mlに溶解し、m-クロロ過安息香酸 0.14g (0.81ミリモル)を加え、室温下に3時間反応を行った。反応終了後、有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、次いで5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下に留去することにより目的物を結晶として0.19gを得た。

物性 m.p. 112.0°C 収率 99.7%

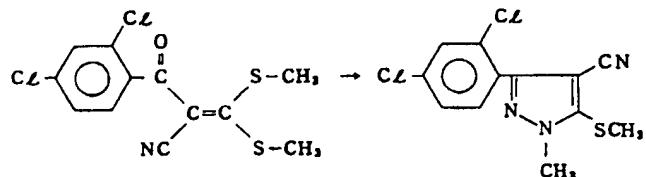
実施例5 4-ブロモ-3-(2,4-ジクロロフェニル)-1-メチル-5-メトキシ-1H-ピラゾールの製造(化合物A614)。



3-(2,4-ジクロロフェニル)-1-メチル-5-メトキシ-1H-ピラゾール 0.63g (220ミリモル)及び無水酢酸ナトリウム0.43g (527ミリモル)を冰酢酸10ml及び水0.60mlの混合溶媒に懸濁させ、攪拌下に臭素0.42g (263ミリモル)を室温下に滴下した。滴下終了後、室温下に2時間攪拌し、一夜放置した。反応終了後、反応液をチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、水洗後無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下に留去し、目的物を結晶として0.80gを得た。

物性 m.p. 83-85°C 収率 100%

実施例6 4-シアノ-3-(2,4-ジクロロフェニル)-1-メチル-5-メチルチオ-1H-ピラゾールの製造(化合物A619)。



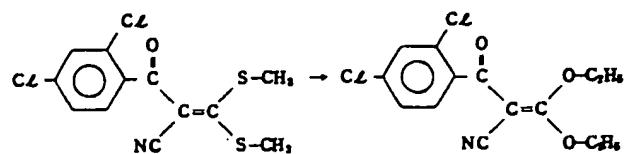
3,3-ビス(メチルチオ)-2-(2',4'-ジクロロベンゾイル)アクリロニトリル 57.24g (180ミリモル)をエタノール200ml及びジオキサン200mlの混合溶媒に懸濁させ、35%メチルヒドラジン水溶液24.84g (190ミリモル)を室温下に滴下し、滴下後還流下に3時間反応を行った。反応終了後、溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣をイソプロピルアルコールより再結晶し、目的物49.09gを得た。

物性 m.p. 100-102°C 収率 91.5%

実施例7 4-シアノ-3-(2,4-ジクロロフェニル)-5-エトキシ-1-メチル-1H-ピラゾールの製造(化合物A621)。

7-1 3,3-ビス(エトキシ)-2-(2',4'-ジクロロベンゾイル)アクリロニトリル

の製造。



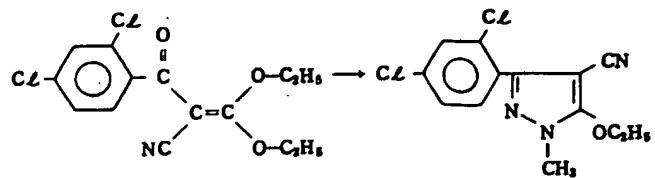
3,3-ビス(メチルチオ)-2-(2',4'-ジクロロベンゾイル)アクリロニトリル 1599
(5ミリモル)をエタノール15ml及びジオキサン20mlの混合溶媒に懸濁させ、ナトリウムエチラート0.379(5.5ミリモル)を加え、室温下に2時間反応を行った。反応終了後、反応液を水中に注ぎ、水不溶物を濾集し、エーテルで洗浄し、目的物0.249を得た。

物性 油状物 収率 15.1%

NMR (CDCl₃-DMSO/TMS, δ値(ppm))

1.28(6H,t), 4.02(4H,q), 7.1-7.4(3H)

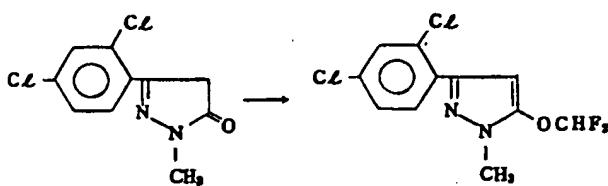
7-2 4-シアノ-3-(2,4-ジクロロフェニル)-5-エトキシ-1-メチル-1H-ピラゾールの製造(化合物No.21)。



3,3-ビス(エトキシ)-2-(2',4'-ジクロロベンゾイル)アクリロニトリル 1059
(3.3ミリモル)をエタノール40ml及びジオキサン40mlの混合溶媒に懸濁させ、3.5%メチルヒドラン水溶液0.449(3.3ミリモル)を室温下に滴下し、滴下後還流下に4時間反応を行った。反応終了後、溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物0.509を得た。

物性 m.p. 1052℃ 収率 50.6%

実施例8 3-(2,4-ジクロロフェニル)-5-ジフルオロメトキシ-1-メチル-1H-ピラゾールの製造(化合物No.22)。

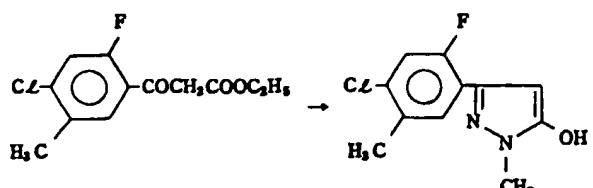


3-(2,4-ジクロロフェニル)-1-メチル-4²-ピラゾリン-5-オン 10209(0.042モル)、ジオキサン50ml、水25ml、水酸化ナトリウム6.199(ペレット、0.147モル、網度9.5%以上)の混合液を液温を30-50℃に上昇させた後、クロロジフロロメタン(フロン22)ガスを1.5時間通気し反応を行った。反応終了後、溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を結晶として2.18g得た。

物性 m.p. 59.2℃ 収率 58.5%

実施例9 3-(4-クロロ-2-フルオロ-5-メチルフェニル)-5-ジフルオロメトキシ-1-メチル-1H-ピラゾールの製造(化合物No.27)

9-1 3-(4-クロロ-2-フルオロ-5-メチルフェニル)-5-ヒドロキシ-1-メチル-1H-ピラゾールの製造。

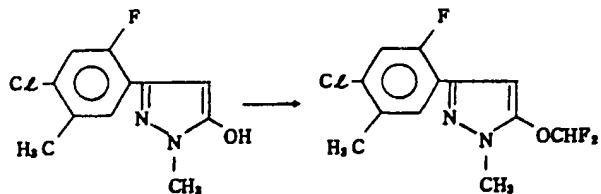


4-クロロ-2-フルオロ-5-メチルベンゾイル酢酸エチル 3619(0.14モル)をベンゼン150mlに溶解し、該溶液にメチルヒドラン2.3g(9.8%、0.15モル)を加え、還流下に6時間反応を行った。反応終了後、反応液を室温まで放冷し、析出する結晶を濾別し、酢酸エチルから再結晶することにより、目的物である3-(4-クロロ-2-フルオロ-5-メチルフェニル)-5-ヒドロキシ-1-メチル-1H-ピラゾールを1.66g得た。

物性 m.p. 204.8℃ 収率 49%

9-2 3-(4-クロロ-2-フルオロ-5-

—メチルフェニル) - 5 - ジフルオロメトキシ - 1 - メチル - 1 H - ピラゾールの製造(化合物 No 27)。

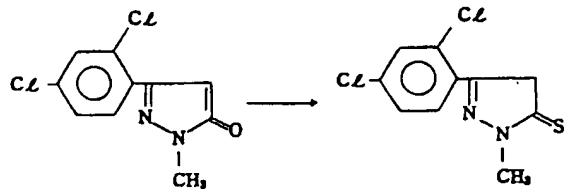


3 - (4 - クロロ - 2 - フルオロ - 5 - メチルフェニル) - 5 - ヒドロキシ - 1 - メチル - 1 H - ピラゾール 24.9 (10ミリモル) をジオキサン 20 ml に溶解し、該溶液に水酸化ナトリウム 28.9 (95% 含量、6.6ミリモル) 及び水 10 ml を加え、液温を 30 ℃ に上昇させた後、クロロジフロロメタン (フロン 22) ガスを 30~50 ℃ の温度下で 2 時間通気した。反応終了後、反応液を氷水中に注ぎ、目的物を酢酸エチルで抽出し、抽出液を水洗、乾燥後、抽出溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を 1.37

水 10 ml を加え、液温を 30 ℃ に上昇させた後、クロロジフロロメタン (フロン 22) ガスを 30~50 ℃ の温度下に 2 時間通気した。反応終了後、反応液を氷水中に注ぎ、目的物を酢酸エチルで抽出し、抽出液を水洗、乾燥後、抽出溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を 1.4 g 得た。

物性 m. p. 73.3 ℃ 収率 60%

11-1. 3 - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 1 - メチル - 4^a - ピラゾリン - 5 - チオンの製造。



1 - 2 で得られた 3 - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 1 - メチル - 4^a - ピラゾリン - 5 - オン 25.7 g (10.5ミリモル)、キシレン 40 ml 及

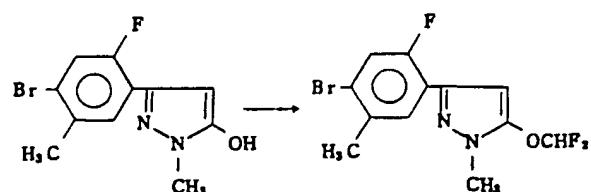
び得た。

物性 油状物 収率 47%

NMR (CDCl₃/TMS, δ 値 ppm)

24.0 (3H, s), 37.6 (3H, s), 62.5-63.1 (1H, brs), 65.5 (1H, t, J = 6.6 Hz), 7.13 (1H, d, J = 9.4 Hz), 7.83 (1H, d, 8.2 Hz)。

実施例 1 ④ 3 - (4 - ブロモ - 2 - フルオロメトキシ - 1 - メチル - 1 H - ピラゾールの製造(化合物 No 28)

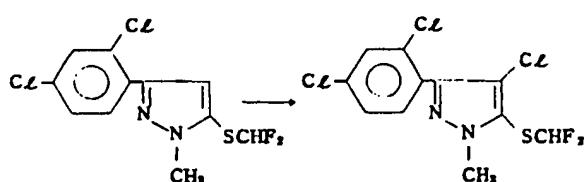


3 - (4 - ブロモ - 2 - フルオロ - 5 - メチルフェニル) - 5 - ヒドロキシ - 1 - メチル - 1 H - ピラゾール 20.9 (7ミリモル) をジオキサン 20 ml に溶解し、該溶液に水酸化ナトリウム 17.9 (95% 含量、4.0ミリモル) 及び

び 2, 4 - ビス (4 - メトキシフェニル) - 1, 3 - ジチア - 2, 4 - ジホスフェタン - 2, 4 - ジスルフィド (6.3ミリモル、ローソン試薬) の混合液を還流下に 5 時間反応を行った。反応終了後、反応液を水洗し、キシレン層を分液し、水洗及び乾燥後、キシレンを減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて 2 回精製し、目的物を結晶として 1.84 g 得た。

物性 m. p. 134~135 ℃ 収率 67.2%

11-2. 4 - クロロ - 3 - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 1 - メチル - 5 - ジフルオロメチルチオ - 1 H - ピラゾールの製造(化合物 No 30)。

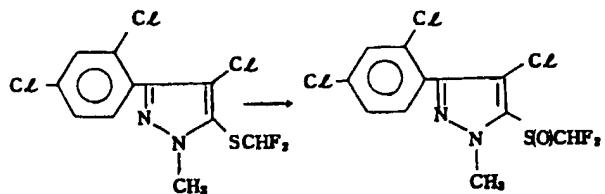


11-1 で得られた 3 - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 1 - メチル - 4^a - ピラゾリン - 5 - オン 25.7 g (10.5ミリモル)、キシレン 40 ml 及

エニル) - 5 - ジフルオロメチルチオ - 1 - メチル - 1 H - ピラゾール 0529 (1.7 ミリモル) をオキシ塩化リン 2.0 ml に溶解し、該溶液に室温下に五塩化リン 0.779 (3.7 ミリモル) を加え、還流下に 4 時間反応を行った。反応終了後、反応液を冷却し、氷水中に注ぎ、酢酸エチルを加え目的物を抽出した。有機層を分液し、水洗、乾燥後、抽出溶媒を減圧下に留去し、目的物をペースト状物として 0.589 得た。

物性 nD 1.5908 (20.0°C) 収率 100%

実施例 1.2 4 - クロロ - 3 - (2 , 4 - ジクロロフェニル) - 5 - ジフルオロメチルスルフイニル - 1 - メチル - 1 H - ピラゾールの製造 (化合物 No. 3.1)。

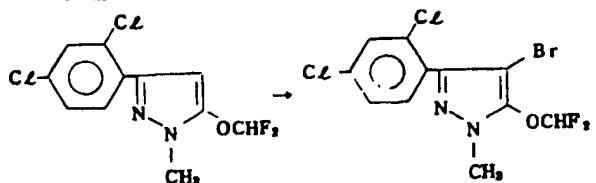


4 - クロロ - 3 - (2 , 4 - ジクロロフェニル)

3 - (2 , 4 - ジクロロ - 5 - メチルフェニル) - 5 - ジフルオロメトキシ - 1 - メチル - 1 H - ピラゾール 1.219 (3.94 ミリモル) を四塩化炭素 1.0 ml に溶解し、該溶液に室温下に塩化スルフリル 0.539 (3.94 ミリモル) を滴下し、滴下後、室温下に 6 時間反応を行った。反応終了後、反応液を氷水中に注ぎ、目的物をクロロホルムで抽出し、抽出液を 5 % 硫酸水素ナトリウム水溶液、食塩水で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、抽出溶媒を減圧下に留去し、目的物を 1.359 得た。

物性 nD 1.5511 (24.5°C) 収率 100%

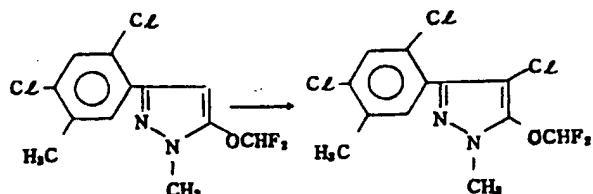
実施例 1.4 4 - ブロモ - 3 - (2 , 4 - ジクロロフェニル) - 5 - ジフルオロメトキシ - 1 - メチル - 1 H - ピラゾールの製造 (化合物 No. 3.7)。



- 1 - メチル - 5 - ジフルオロメチルチオ - 1 H - ピラゾール 0.68 (2 ミリモル) をクロロホルム 2.5 ml に溶解し、m - クロロ過安息香酸 0.519 (2.96 ミリモル) を加え、還流下に 2.0 時間反応を行った。反応終了後、有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、次いで炭酸水素ナトリウム水溶液の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧下に留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物を油状物として 0.359 得た。

物性 nD 1.5851 (25.0°C) 収率 53.7%

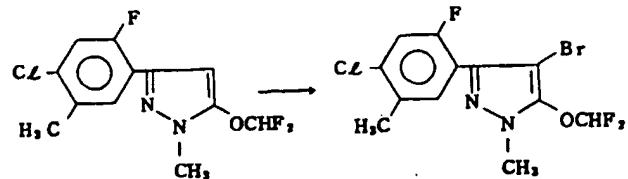
実施例 1.3 4 - クロロ - 3 - (2 , 4 - ジクロロ - 5 - メチルフェニル) - 5 - ジフルオロメトキシ - 1 - メチル - 1 H - ピラゾールの製造 (化合物 No. 3.4)。



3 - (2 , 4 - ジクロロフェニル) - 5 - ジフルオロメトキシ - 1 - メチル - 1 H - ピラゾール 1.049 (3.55 ミリモル) 、水酢酸 1.5 ml 中に溶解し、該溶液中に無水酢酸ナトリウム 0.709 (8.52 ミリモル) 及び水 1 ml を加え、吳茱 0.689 (4.26 ミリモル) を室温下に滴下した。滴下終了後、室温下に 2 時間攪拌後、一夜放置した。反応終了後、反応液を氷水中に注ぎ、目的物を酢酸エチルで抽出し、抽出液を水洗し無水硫酸マグネシウムで乾燥後、抽出溶媒を減圧下に留去し、目的物を結晶として 1.329 得た。

物性 nD 1.5664 (21.0°C) 収率 100%

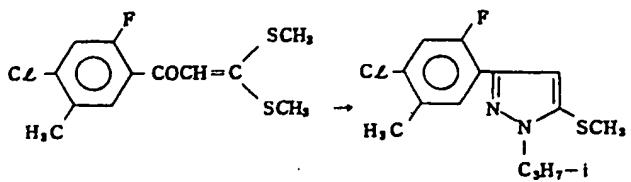
実施例 1.5 4 - ブロモ - 3 - (4 - クロロ - 2 - フルオロ - 5 - メチルフェニル) - 5 - ジフルオロメトキシ - 1 - メチル - 1 H - ピラゾールの製造 (化合物 No. 4.2)。



3-(4-クロロ-2-フルオロ-5-メチルフェニル)-5-ジフルオロメトキシ-1-メチル-1H-ピラゾール 0459 (1.7ミリモル)、冰酢酸2.5ml、水0.6ml及び酢酸ナトリウム0.549(4.0ミリモル)の混合液中に、臭素0.319(2.0ミリモル)を室温下に滴下した。滴下終了後、更に冰酢酸1.5mlを加えて均一な溶液とし、2時間攪拌後、一夜放置した。反応終了後、反応液を氷水中に注ぎ、目的物を酢酸エチルで抽出し、抽出液を水、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、抽出溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を0.519を得た。

物性 m.p. 126.4°C 収率 8.8%

実施例16 3-(4-クロロ-2-フルオロ-5-メチルフェニル)-1-イソプロピル-5-メチルテオ-1H-ピラゾールの製造(化合物No.52)



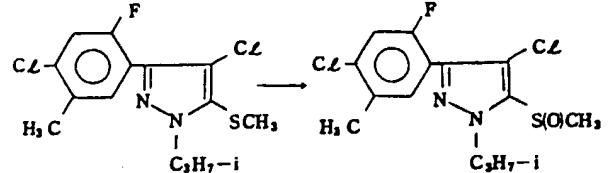
3,3-ビス(メチルチオ)-4'-クロロ-2'-フルオロ-5'-メチルアクリロフェノン59(1.7ミリモル)、ジオキサン2.0ml及びエタノール2.0mlの混合液に、イソプロピルヒドラン1.49(1.9ミリモル)を加え、還流下に8時間反応を行った。反応終了後、反応混合液を水中に注ぎ、目的物を酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗、乾燥後、抽出溶媒を減圧下に留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を0.519を得た。

物性 油状物 収率 9.8%

NMR (CDCl₃/TMS, δ 値 ppm)

1.45(3H,d)、1.55(3H,s)、2.37(6H,d,J=3.6Hz)、4.76(1H,m)、6.69(1H,d,J=4.2Hz)、7.10(1H,m)、7.85(1H,m)。

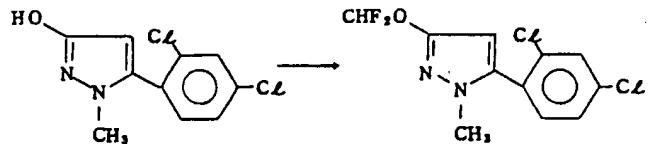
実施例17 4-クロロ-3-(4-クロロ-2-フルオロ-5-メチルフェニル)-1-イソプロピル-5-メチルスルフィニル-1H-ピラゾールの製造(化合物No.52)。



4-クロロ-3-(4-クロロ-2-フルオロ-5-メチルフェニル)-1-イソプロピル-5-メチルテオ-1H-ピラゾール0.329(1ミリモル)をジクロロメタン2.0mlに溶解し、メタクロロ過安息香酸0.29(1.15ミリモル)を加え、室温下に3時間反応を行った。反応終了後、有機層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液の順で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧下に留去して目的物を0.089を得た。

物性 m.p. 127.1°C 収率 24%

実施例18 5-(2,4-ジクロロフェニル)-3-ジフルオロメトキシ-1-メチル-1H-ピラゾールの製造(化合物No.55)。



実施例1-2の再結晶操作で3-(2,4-ジクロロフェニル)-1-メチル-4H-ピラゾリン-5-オンを滤集した残りの滤液を濃縮し、残渣を酢酸エチルで数回再結晶することにより得られた5-(2,4-ジクロロフェニル)-3-ヒドロキシ-1-メチルピラゾール2.859(1.17ミリモル)、ジオキサン2.5ml、水1.25ml及び水酸化ナトリウム1.649(4.1ミリモル、ペレット、純度95%以上)の混合液を30-50°Cの温度に加温後、クロロジフルオロメタン(フロン22ガス)を通気して反応を行った。反応終了後、反応液を水5.0ml中に注ぎ、目的物を酢酸エチルで抽出した。有機層を分液し、

抽出溶媒を水洗、乾燥後、溶媒を減圧下に留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物を結晶として166gを得た。

物性 m.p. 50.7°C 収率 48.4%

本発明の一般式(I)で表される3-置換フェニルビラゾール誘導体又はその塩類は、例えはノピエ(タイヌビエの俗称、イネ科一年生草、水田の代表的強害草)、タマガヤツリ(カヤツリグサ科一年生草、水田の害草)、マツバイ(カヤツリグサ科多年生草、湿地、水路、水田に発生、水田の代表的多年生害草)、ウリカワ(オモダカ科、湿地、溝、水田に発生する多年生害草)、ホタルイ(カヤツリグサ科多年生草、湿地、水路、水田に発生)、エンバク(イネ科多年生草、山野、畑地に発生)、メヒシバ(イネ科一年生草、畑、樹園地の代表的強害草)、ギシギシ(タデ科多年生草、畑地、道端に発生)、コゴメカヤツリ(カヤツリグサ科一年生草、畑

地、道端に発生)、アオビュ(ヒュ科一年生草、畑地、道端、空地に発生)等の水田、畑地、樹園地、湿地等に発生する一年生草及び多年生雜草を防除する作用を有する。

本発明の一般式(I)で表される3-置換フェニルビラゾール誘導体又はその塩類は、出芽前及び出芽後にある雜草に対して優れた防除作用を示すことから、有用植物の植え付け予定地に予め処理するとか、有用植物の植え付け後(有用植物が樹園の如く既に定植されている場合を含む。)雜草の発生前期から生育期に処理することにより本発明除草剤の有する特徴ある生理活性を効果的に発現させることができる。しかし本発明除草剤はこのような態様においてのみ使用されねばならないというものではなく、例えは本発明除草剤は水田用除草剤として使用することができるばかりでなく、一般雜草の除草剤としても使用することができ、例えは刈り取り跡、休耕田畑、畦畔、農道、水路、牧草造成地、墓地、公園、道路、運動場、建物の周辺の空き

地、開墾地、線路、森林等の一般雜草の駆除のために使用することもできる。この場合、雜草の発生始期までに処理するのが経済的に最も効果的であるが、必ずしもこれに限定されるものではなく、生育期にある雜草を防除することが可能である。

本発明の一般式(I)で表される3-置換フェニルビラゾール誘導体又はその塩類を除草剤として使用する場合、農業製剤上の常法に従い、使用上都合の良い形状に製剤して使用するのが一般的である。即ち、本発明の一般式(I)で表される3-置換フェニルビラゾール誘導体又はその塩類は、これらを適当な不活性担体に、又は必要に応じて補助剤と一緒に、適当な割合に配合して溶解、分離、懸濁、混合、含浸、吸着若しくは付着させ、適宜の剤形、例えは懸濁剤、乳剤、液剤、水和剤、粒剤、粉剤、錠剤等に製剤して使用すれば良い。本発明で使用できる不活性担体としては固体又は液体の何れであっても良く、固体の担体になりうる材料としては、例

えばダイズ粉、穀物粉、木粉、樹皮粉、鋸粉、タバコ茎粉、クルミ殻粉、ふすま、繊維素粉末、植物エキス抽出後の残渣、粉碎合成樹脂等の合成重合体、粘土類(例えはカオリーン、ペントナイト、酸性白土等)、タルク類(例えはタルク、ピロフィライト等)、シリカ類(例えは珪藻土、珪砂、雲母、ホワイトカーボン〔含水微粉珪藻、含水珪酸ともいわれる合成高分散珪酸で、製品により珪酸カルシウムを主成分として含むものもある。〕)、活性炭、イオウ粉末、蛭石、焼成珪藻土、レンガ粉碎物、フライアッシュ、砂、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム等の無機鉱物性粉末、磷安、鈣安、硝安、尿素、塩安等の化学肥料、堆肥等を挙げることができる。これらは単独で若しくは二種以上の混合物の形で使用される。

液体の担体になりうる材料としては、それ自体溶媒能を有するものの法、溶媒能を有さずとも補助剤の助けにより有効成分化合物を分散させうこととなるものから選択され、例えは代

表例として次に挙げる担体を例示できるが、これらは单独で若しくは2種以上の混合物の形で使用され、例えば水、アルコール類（例えばメタノール、エタノール、イソブロバノール、ブタノール、エチレングリコール等）、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン等）、エーテル類（例えばエチルエーテル、ジオキサン、セロソルブ、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等）、脂肪族炭化水素類（例えばカソリン、鉛油等）、芳香族炭化水素類（例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、アルキルナフタレン等）、ハログン化炭化水素類（例えばジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等）、エステル類（例えば酢酸エチル、ジイソブロピルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）、ニトリル類（例えばアセ

又有効成分化合物の分散安定化、粘着及び／又は結合の目的のために、次に例示する補助剤を使用することもでき、例えばカゼイン、ゼラチン、澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、松根油、穀油、ペントナイト、リグニンスルホン酸塩等の補助剤を使用することもできる。

固体製品の流動性改良のために次に挙げる補助剤を使用することもでき、例えばワックス、ステアリン酸塩、構成アルキルエステル等の補助剤を使用できる。

懸濁性製品の解こう剤として、例えばナフタレンスルホン酸縮合物、縮合構成塩等の補助剤を使用することもできる。

消泡剤としては、例えばシリコーン油等の補助剤を使用することもできる。

有効成分化合物の配合割合は必要に応じて加減することができ、例えば粉剤或いは粒剤とする場合は0.01～50重量%、又乳剤或いは水和剤

トニトリル等）、ジメチルスルホキシド類等を挙げることができる。

他の補助剤としては次に例示する代表的な補助剤をあげることができ、これらの補助剤は目的に応じて使用され、単独で、ある場合は二種以上の補助剤を併用し、又ある場合には全く補助剤を使用しないことも可能である。

有効成分化合物の乳化、分散、可溶化及び／又は懸濁の目的のために界面活性剤が使用され、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン樹脂酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、アルキルアリールスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸縮合物、リグニンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル等の界面活性剤を例示することができる。

とする場合も同様0.01～50重量%が適当である。

本発明の一般式(I)で表される3-置換フェニルピラゾール誘導体又はその塩類を有効成分とする除草剤は、各種雑草を枯殺し若しくは生育を抑制するために、そのまま、又は水等で適宜希釈し、若しくは懸濁させた形で殺草若しくは生育抑制に有効な量を、当該雑草に、又は当該雑草の発生若しくは生育が好ましくない場所において、茎葉又は土壤に適用して使用する。

本発明の一般式(I)で表される3-置換フェニルピラゾール誘導体又はその塩類を有効成分とする除草剤の使用量は種々の因子、例えば目的、対象雑草、雑草又は作物の発生／生育状況、雑草の発生傾向、天候、環境条件、剤型、施用方法、施用場所、施用時期等により変動するが、有効成分化合物としてアール当たり0.019～10kgの範囲から目的に応じて適宜選択すれば良い。

本発明の一般式(I)で表される3-置換フェニルピラゾール誘導体又はその塩類を有効成分と

する除草剤を更に防除対象草種、防除適期の拡大のため、或いは薬量の低減をはかる目的で他の除草剤と混含して使用することも可能である。

以下に本発明の代表的な試験例及び処方例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

試験例 1. 出芽後の水田雑草に対する除草効果。

1万分の1アールポットに土壌を詰め、水田状態にし、水田雑草であるノビエ、ホタルイの種子、ミズガヤツリ及びクリカワの塊茎を一葉期になるよう調整した。これに本発明化合物（第1表及び第2表記載の化合物）を有効成分とする薬剤を所定濃度の散布液として処理した。処理21日後に除草効果を調査し、殺草率を算出し、下記の基準により判定を行った。同時に水稻に対する薬害を調査し下記の基準で薬害を判定した。

除草活性の判定基準。

5 95%以上殺草

4 70%以上 95%未満殺草

3 50%以上 70%未満殺草

2 30%以上 50%未満殺草

1 10%以上 30%未満殺草

0 10%未満殺草

薬害の判定基準。

H 薬害大（枯死を含む）

M 薬害中

L 薬害小

N 薬害無

結果を第4表に示す。

第 4 表

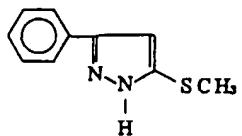
化合物 No.	薬量 g/a	水稻 薬害	出芽後処理効果			
			ノビエ	ホタルイ	ミズガヤツリ	クリカワ
2	50	N	5	0	0	0
4	50	N	4	0	0	0
6	50	L	5	4	1	1
7	50	L	5	4	4	2
8	50	M	5	4	5	4
9	50	M	5	5	4	5
10	50	H	5	5	5	5
11	50	L	5	4	5	0
12	50	M	5	5	5	2
	8	L	5	4	5	0
13	8	M	5	4	4	5

14	100	N	5	0	0	0	0
15	50	L	5	3	2	3	3
16	50	H	5	5	5	5	5
	8	M	5	5	5	4	4
17	50	H	5	5	5	5	5
18	50	M	5	5	5	5	5
19	50	L	5	2	1	1	1
20	50	H	5	5	4	5	5
21	50	L	5	2	1	4	4
	8	L	5	4	2	4	4
22	50	N	5	2	4	0	0
25	50	H	5	5	5	5	5
26	8	N	5	0	0	2	2
28	8	M	5	0	0	0	2
29	50	H	5	5	5	5	5
30	50	M	5	2	4	0	0
31	50	H	5	5	5	5	5
	8	H	5	5	5	5	5
32	50	N	4	0	1	0	0
33	8	H	5	5	5	5	5

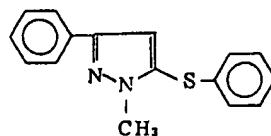
34	8	M	5	5	2	5
35	2	H	5	5	5	5
36	8	H	5	5	5	5
37	50	M	5	4	2	2
	8	L	5	2	0	0
38	50	H	5	5	5	5
	8	H	5	5	5	5
39	50	H	5	5	2	5
40	8	H	5	5	5	5
41	8	M	5	5	2	5
42	2	H	5	5	5	5
43	8	H	5	5	5	5
44	8	L	5	0	5	0
45	50	M	5	4	3	2
46	50	H	5	5	5	5
	8	M	5	4	5	4
47	8	H	5	4	0	4
48	50	N	0	0	0	0
A	50	N	0	0	0	0
B	50	N	1	0	0	0
C	50	N	0	0	0	0

尚、比較対照化合物 A は特開昭 52-91861 号公報第 5 頁記載の 3-フェニル-5-メチルチオピラゾールを、B は同公報第 4 頁の例 1 に記載の化合物を、そして C は特開昭 55-9062 号公報第 9 頁に記載の化合物 No. 159 を比較対照化合物として使用した。

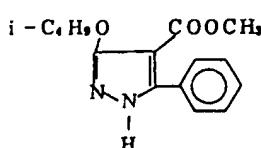
化合物 A



化合物 B



化合物 C



試験例 2 出芽前の畠地雑草に対する除草効果。

縦 10 cm × 横 20 cm × 高さ 5 cm のポリエチレン製バットに土壌を詰め、これに細作作物

(ダイズ及びコムギ) 及び畠地有害雑草(ノビエ、イチビ、オナモミ、オオイヌノフグリ、ヨウシュチョウセンアサガオ、ヤエムグラ) の種子を播種覆土した。これに本発明化合物(第 1 表及び第 2 表記載の化合物)を有効成分とする薬剤を所定濃度の散布液として処理した。処理 21 日後に除草効果を調査し、試験例 1 と同様にして殺草率を算出し、判定を行った。同時にダイズ及びコムギに対する薬害を調査し試験例 1 の基準に従って薬害を判定した。

結果を第 5 表に示す。

第 5 表

化合物 No	薬量 g/a	薬害		出芽前処理効果					
		コムギ	ダイズ	ノビエ	イチビ	オナモミ	オオイヌノフグリ	ヨウシュチョウセンアサガオ	ヤエムグラ
4	50	N	L	3	4	2	5	3	3
6	50	L	L	5	5	4	5	5	5
7	50	H	M	5	5	3	5	5	5
8	50	H	M	5	5	4	5	5	5
9	50	M	M	5	5	4	5	5	5
10	50	H	H	5	5	5	5	5	5
11	50	H	H	5	5	4	5	5	5
	8	M	M	4	5	3	5	5	5
12	50	M	M	5	5	4	5	5	5
	8	L	L	5	4	3	5	5	5
13	8	L	N	5	5	0	3	4	4
14	50	L	L	5	5	4	5	5	4
	8	N	N	4	4	2	5	4	3
15	50	M	N	5	5	3	5	5	4
16	50	H	L	5	5	3	5	5	4
17	50	H	L	5	5	3	5	5	5

	8	M	N	5	5	2	5	5	5		8	L	L	2	3	2	5	2	5	
18	50	M	L	5	5	3	5	5	5		58	50	H	H	5	5	5	5	5	5
	8	L	N	4	5	2	5	5	5			8	H	H	5	5	5	4	5	5
19	50	L	L	5	5	2	5	5	4		59	50	M	M	5	5	5	5	2	4
20	50	H	M	5	5	4	5	5	5			8	L	L	4	3	2	4	0	2
21	50	N	N	5	4	2	5	4	5		40	8	M	N	5	5	1	5	4	5
22	50	M	L	5	5	3	5	5	4		41	8	M	L	5	5	3	5	5	5
25	50	H	M	5	5	4	5	5	5		42	8	M	M	5	5	4	5	5	5
26	8	L	N	3	5	0	5	5	5		43	8	H	H	5	5	4	5	5	5
28	8	L	N	4	5	2	4	4	3		44	8	N	N	5	3	0	5	4	2
29	50	H	M	5	5	4	5	5	5		46	50	M	M	5	2	2	5	5	2
	8	H	L	5	5	2	5	5	5			8	N	N	5	0	1	3	1	0
30	50	M	L	5	5	2	5	5	4		47	50	N	N	5	4	2	5	5	5
31	50	H	H	5	5	5	5	5	5		49	8	L	N	5	5	0	5	4	2
	8	H	H	5	5	4	5	5	5		53	8	L	L	3	5	2	5	4	3
33	8	L	N	5	5	5	5	5	5		54	8	L	L	3	5	2	5	5	5
34	8	M	M	5	5	4	5	5	5	A	50	N	N	0	0	0	0	0	0	
35	8	H	M	5	5	4	5	5	5	B	50	N	N	0	0	0	0	0	0	
36	8	H	M	5	5	5	5	5	5	C	50	N	N	0	0	0	0	0	0	
37	50	M	M	4	5	4	5	4	5											

試験例 3 出芽後の畑地雑草に対する除草効果。

縦 10 cm × 横 20 cm × 高さ 5 cm のポリエチレン製パットに土壤を詰め、これに下記に示す畑作作物（ダイズ及びコムギ）及び畑地有害雑草（ノビエ、イチビ、オナモミ、オオイヌノフグリ、ヨウシュチョウセンアサガオ、ヤエムグラ）の種子を播種覆土し、各々下記の葉期になるまで生育させ、これに本発明化合物（第 1 表記載の化合物）を有効成分とする薬剤を所定濃度の散布液として処理した。処理 21 日後に除草効果を調査し、試験例 1 と同様にして殺草率を算出し、判定を行った。同時にダイズ及びコムギに対する葉害を調査し試験例 2 の基準に従って葉害を判定した。

供試雑草種及びその葉期並びにダイズ及びコムギの葉期。

コムギ	2 葉期
ダイズ	1 葉期
ノビエ	2 葉期
イチビ	2 葉期

オナモミ	1 葉期
オオイヌノフグリ	1 葉期
ヨウシュチョウセンアサガオ	1 葉期
ヤエムグラ	2 葉期

結果を第 6 表に示す。

第 6 表

化合物 No	葉量 g/a	葉害				出芽後処理効果					
		コムギ	ダイズ	ノビエ	イチビ	オナモミ	オオイヌノフグリ	ヨウシュチョウセンアサガオ	ヤエムグラ		
2	50	N	N	2	3	0	4	4	4	1	
3	50	L	L	2	4	0	4	4	4	3	
4	50	L	M	2	4	3	4	4	4	4	
6	50	M	H	5	5	4	5	5	5	5	
7	50	L	H	4	5	5	5	5	5	5	
8	50	N	M	4	5	5	5	5	5	5	
9	50	M	H	5	5	4	5	5	5	5	
10	50	H	H	5	5	5	5	5	5	5	
11	50	M	H	4	5	5	5	5	5	5	
12	50	M	H	4	5	5	5	5	5	5	

	8	L	H	2	5	4	5	5	5	30	50	M	H	5	5	5	5	5	5
13	8	M	H	4	5	5	5	5	5	31	50	H	H	3	5	3	5	5	5
14	50	M	H	4	5	5	5	5	5	33	8	H	H	5	5	5	5	5	5
	8	L	H	2	5	3	4	5	4	34	8	L	M	2	5	3	5	5	5
15	50	N	H	3	5	5	5	5	5	35	8	M	H	4	5	5	5	5	5
16	50	M	H	1	5	5	5	5	5	36	8	M	H	4	5	5	5	5	5
17	50	M	H	5	5	5	5	5	5	37	50	M	H	3	5	3	5	5	5
	8	L	H	3	5	3	5	5	5	38	50	H	H	5	5	5	5	5	5
18	50	N	H	5	5	5	5	5	5	39	50	L	M	1	5	1	3	5	5
	8	M	H	3	5	4	5	5	4	40	8	H	H	5	5	5	5	5	5
19	50	N	M	2	5	4	5	5	4	41	8	M	H	3	5	5	5	5	5
20	50	N	M	4	5	5	5	5	5	42	8	L	M	2	5	2	3	5	5
21	50	N	L	3	5	4	5	5	5	43	8	M	H	4	5	4	5	5	5
	8	L	H	2	5	4	4	4	4	44	8	L	M	3	5	4	5	5	5
22	50	M	L	4	5	3	4	5	4	45	8	H	H	5	5	5	5	5	5
25	50	H	H	5	5	5	5	5	5	46	50	M	M	4	5	4	5	5	5
26	8	L	L	3	5	4	5	5	5	47	50	L	L	3	5	1	3	5	2
28	8	L	M	4	5	5	5	5	5										
29	50	H	H	5	5	5	5	5	5										
	8	M	H	5	5	5	5	5	5										

47	50	M	H	5	5	5	5	5	5	A	50	N	L	0	3	1	3	2	3
	8	L	H	3	5	5	5	5	5	B	50	N	N	0	2	0	2	3	2
49	8	L	N	4	5	4	5	5	5	C	50	N	L	2	5	1	3	3	3
52	8	M	H	4	5	4	4	4	4										
53	8	M	H	4	5	4	4	4	4										

クレー・ペントナイトの混合物 90部

リグニンスルホン酸カルシウム 5部

以上を均一に混合粉碎し、適量の水を加えて混練し、造粒して粉剤とする。

処方例3

化合物No.1 3 50部

クレー・ホワイトカーボンのクレーを主体とした混合物 45部

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 5部

以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。

処方例4

化合物No.1 6 50部

キシレン 40部

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルとアルキルベンゼンスルホン酸カルシウムとの混合物 10部

以上を均一に混合溶解して、乳剤とする。

処方例5

化合物No.2 2 50部

処方例1

化合物No.1 50部

クレー・ホワイトカーボンのクレーを主体とした混合物 45部

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 5部

以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。

処方例2

化合物No.4 5部

化合物No.2 2 50部

クレー・ホワイトカーボンのクレー
を主体とした混合物 45部
ポリオキシエチレンノニルフェニル 5部
エーテル

以上を均一に混合粉砕して水和剤とする。

処方例 6

化合物 No 2 8	5部
クレー・ペントナイトの混合物	90部
リグニンスルホン酸カルシウム	5部

以上を均一に混合粉砕し、適量の水を加えて混練し、造粒して粒剤とする。

処方例 7

化合物 No 3 0	50部
キシレン	40部
ポリオキシエチレンノニルフェニル エーテルとアルキルベンゼンスルホ ン酸カルシウムとの混合物	10部

以上を均一に混合溶解して、乳剤とする。

処方例 8

化合物 No 3 2 5部

クレー・ペントナイトの混合物 90部
リグニンスルホン酸カルシウム 5部
以上を均一に混合粉砕し、適量の水を加えて混練し、造粒して粒剤とする。

処方例 9

化合物 No 4 3	50部
キシレン	40部
ポリオキシエチレンノニルフェニル エーテルとアルキルベンゼンスルホ ン酸カルシウムとの混合物	10部

以上を均一に混合溶解して、乳剤とする。

特許出願人 日本農薬株式会社

代理人 弁理士 尊 優美

(ほか2名)

